陽極酸化 ZnO 膜と RF スパッタリング Pr-Co-O 薄膜による ヘテロ接合の電圧-電流特性

佐藤祐一・進藤知英・飯塚 博・田口春男*・小笠原 正*・佐藤 進

秋田大学鉱山学部電気電子工学科, 010 秋田県秋田市手形学園町 1-1

*TDK (株)電子デバイス事業本部, 018-04 秋田県由利郡仁賀保町平沢字立沢 200

Voltage-Current Characteristics of Heterojunctions Prepared from Anodic-Oxidized ZnO Films and RF-Sputtered Pr-Co-O Thin Films

Yuichi SATO, Tomohide SHINDO, Hiroshi IIZUKA, Haruo TAGUCHI*,
Tadashi OGASAWARA* and Susumu SATO

Department of Electrical and Electronic Engineering, Mining College, Akita University, 1-1, Tegatagakuen-cho, Akita 010

*Electronic-Device Division, TDK Corporation, 200, Tachizawa, Hirasawa, Nikaho-machi, Yuri-gun, Akita 018-04

ZnO films were prepared by anodic-oxidation of Zn metal plates at various anodic-oxidation conditions. Pr-Co-O thin films having various Co contents were deposited on the ZnO films by radio-frequency (RF) magnetron sputtering for the formation of heterojunctions. Nonlinear properties were observed in voltage-current (V - I) characteristics of the heterojunctions, and the threshold voltage shifted to the lower voltage side with increasing Co contents in the Pr-Co-O thin films. The nonlinearity coefficients α in the V - I characteristics became large as about 30 when transparent ZnO films were used.

[Received July 24, 1997; Accepted October 3, 1997]

Key-words : ZnO, Anodic-oxidation, Pr-Co-O, Thin film, Junction

1. 緒 言

n 型半導体である酸化亜鉛 (ZnO) に Bi, Pr 及び Co 等を添加した焼結体は, その電圧-電流特性に大きな非線形特性を示すことが知られている^{1),2)}. これらの焼結体における複雑な粒界構造を単純化するため, 焼結体を構成する主材料をおおの層状に積層することで単一粒界モデルを構成する手法があり, これまでに RF スパッタリング法による薄膜を用いたヘテロ接合の単一粒界モデルが提案され, その特性が報告されている^{3),4)}.

単一粒界モデルとしての薄膜の積層によるヘテロ接合は, 非線形特性の解析手法としてのみならず, 接合を形成するおおのの薄膜材料の特性を変えることで比較的容易にヘテロ接合の特性を制御できるという特徴がある. 本研究では, 金属亜鉛 (Zn) 板を酸化することで容易に ZnO 膜が得られること, また, 基板として熱伝導率が高い金属板を使うことによる放熱特性の良いデバイス実現の可能性に着目し, 簡便性及び制御性に優れた陽極酸化法^{5),6)}により Zn 板を酸化し, ZnO 膜を作製した. また, Pr 及び Co の酸化物 (Pr-Co-O) 薄膜を, 作製した ZnO 膜上に RF マグネトロン・スパッタリング法により堆積してヘテロ接合を形成し, 新規な手法による ZnO/Pr-Co-O 接合の電気的特性を調べた結果について述べる.

2. 実 験

Zn 板 (10×20 mm) の表面を鏡面研磨し, 有機洗浄を行った後, 電解液として用いた KOH 水溶液中に浸した. また, 対向電極としての Pt 板 (10×20 mm) との間に直流電源 (アドバンテスト社製, TR6143型) を接続し, 種々の電解液濃度及び陽極酸化電圧で ZnO 膜の作製を試みた. 次に, 作製した ZnO 膜上に RF マグネトロン・スパッタリング装置 (日電アネルバ製, SPF-210H 型) により Pr-Co-O 薄膜を堆積した. ここで, スパッタリングガスとして Ar ガスを用い, また, ターゲット材料として Pr₆O₁₁ 及び Co₃O₄ の粉末を用いた. な

Fig. 1. Schematic diagram of the prepared ZnO/Pr-Co-O heterojunctions.

お, スパッタリング終了時の基板温度は60℃程度であった. 作製した単一粒界モデル素子の構造を図1に示す. Zn 基板上に陽極酸化法により形成した ZnO 膜上の Pr-Co-O 薄膜の膜厚は0.3 μ m とし, その直径を3 mmとした. また, Pr-Co-O 薄膜に対するオーミック電極として, 真空蒸着法により直径1 mm の Ag 薄膜を堆積した⁷⁾. 一方, ZnO 膜に対するオーミック電極としては, Zn 基板そのものを使用した.

半導体パラメーター・アナライザー (HP, 4155A 型) を用いて, 作製したヘテロ接合の電圧電流特性を測定した. また, ヘテロ接合の容量-電圧特性は, 高速過渡容量計 (堀場製作所製, DA-1500型) を用いて測定した.

3. 結果及び考察

電解液の濃度や陽極酸化電圧等の陽極酸化条件を変えて Zn 板の陽極酸化を行うことで, 大別して三種類の ZnO 膜が形成された. これらの Zn 板の陽極酸化条件及び形成された ZnO

膜の諸特性、電子顕微鏡 (SEM) による表面モフォロジー及び X 線回折 (XRD) パターンを表 1、図 2 及び図 3 にそれぞれ示す。(1) 電解液の濃度を 0.2 mol/l とし、陽極酸化電圧を 4 V とした場合には黒色を呈する ZnO 膜が形成され、この場合は抵抗率が $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 前後の低抵抗の膜が得られた。(2) 同一の電解液濃度で陽極酸化電圧を 5 V と高めた場合には、黒色

Table 1. Conditions for the Anodic-Oxidation of Zn Metal Plates and Some Properties of the Formed ZnO Films

Oxidation Conditions	Color	Thickness (μm)	Resistivity ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$)
(1) 0.2 mol/l, 4 V	black	1.7–2.0	0.5–2.4
(2) 0.2 mol/l, 5 V	white/black	3.6	17–32
(3) 0.04–0.05 mol/l, 10 V	transparent	1.0	1.0–5.3

Fig. 2. Scanning electron micrographs of the surfaces of the (a) black, (b) white/black and (c) transparent ZnO films.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the (a) black, (b) white/black and (c) transparent ZnO films.

の ZnO 膜の上に白色を呈する ZnO 膜が形成され、膜の抵抗率は黒色の ZnO 膜に比べけた程度増加した。(3)更に、電解液濃度を 0.04–0.05 mol/l 程度と低くし、陽極酸化電圧を 10 V と高くして作製した場合には無色透明の ZnO 膜が形成され、膜の抵抗率は数 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$ 程度であった。XRD パターンから、いずれの場合も Zn 板上に ZnO 膜が形成されていることが分かるが、特に、無色透明の ZnO 膜については ZnO(1011)面が Zn 板面に対して優先的に平行配向した膜となっていた。また、黒色を呈した ZnO 膜の表面モフォロジーにはむらが見られ、酸化が不十分なことから膜中のキャリア密度が高く、黒色となっているものと思われる。このように、陽極酸化電圧あるいは電解液濃度を種々選定することで、それぞれの酸化状態が異なる ZnO 膜を得ることができた。

一方、スパッタリング・ターゲットとして用いた Pr_6O_{11} 粉末及び Co_3O_4 粉末の混合比を変えることで、Pr-Co-O 薄膜の組成制御を試みた。作製した Pr-Co-O 薄膜は、いずれも図 4 に示すような平坦な表面モフォロジーを有していた。Pr-Co-O 薄膜の抵抗率と Co_3O_4 の混合比の関係を表 2 に示すが、 Co_3O_4 粉末の混合比が大きくなるとともに薄膜の抵抗率が減少することが分かる。これらの薄膜の抵抗率の温度依存性を測定し、アレニウス・プロットを行った結果、温度上昇に対して抵抗率はほぼ直線的に減少し、その活性化エネルギーは Co 混合比が大きくなるに従い 0.4 eV から 0.1 eV に減少する傾向が得られた。なお、熱起電力の測定により Pr-Co-O 薄膜は p 型であることを確認している。Co 混合による Pr-Co-O 薄膜の抵抗率の減少は、主としてホッピング準位の変化あるいはキャリア密度の増加によるものと思われるが、詳細なメカニズムについては今後更なる検討が必要である。

図 5 に ZnO 膜(3)、すなわち無色透明の ZnO 膜上に、種々の混合比の Pr-Co-O 薄膜を堆積して作製した接合における電圧電流特性を示す。ここでは Pr-Co-O 薄膜側を正にバイアスした場合を順方向としている。図において、電流の急増特性が特に順方向バイアス時に顕著に生じていることが分かる。また、Pr-Co-O 薄膜の Co 混合比を大きくすることで、そのしきい電圧が低電圧側にシフトしていることが分かる。更に、Co の混合比を大きくした場合には、逆方向特性における電流の急増特性も急峻になっている。ここで、電流の急増特性の急峻度を表す目安として非線形係数 $\alpha (I = KV^\alpha, K: \text{定数})$ を求めた結

Fig. 4. Scanning electron micrograph of the surface of the prepared Pr-Co-O thin film.

Table 2. Resistivities of the Sputtered Pr-Co-O Thin Films as a Function of the Co Content

Co_3O_4 (mass %)	Resistivity ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$)
0	20
10	14
25	0.63

Fig. 5. V - I characteristics of the ZnO/Pr-Co-O heterojunctions using the transparent ZnO films.

Fig. 6. V - I characteristics of the ZnO/Pr-Co-O heterojunctions using the black ZnO films.

果、順方向特性における α として 20~30 程度の値が得られた。

黒色を呈する ZnO 膜 (1) 上に Pr-Co-O 薄膜を堆積した場合においても、図 6 に示すようにその接合の電圧-電流特性において電流の急増特性が見られた。また、そのしきい電圧は Pr-Co-O 薄膜の Co 混合比を大きくすることで図 5 の場合と同様に低電圧側にシフトする傾向が見られた。しかし、非線形係数 α は 4~5 程度であり、無色透明の ZnO 膜 (3) を用いた場合に

Fig. 7. A capacitance-voltage characteristic of the ZnO/Pr-Co-O heterojunctions.

比べて小さな値となった。

本研究で作製した ZnO 膜上に真空蒸着法により Zn 薄膜を堆積した試料、すなわち Zn/ZnO/Zn 接合において電圧電流特性を測定し、オーミック接合となっていることを確認している。また、Pr-Co-O 薄膜に対して Ag 薄膜がオーミックであることも合わせて確認している。したがって、本研究で作製した ZnO 膜と Pr-Co-O 薄膜とのヘテロ接合においては、Yano ら⁸⁾が示したのと同様に、基本的に ZnO 膜の界面における界面単位によりショットキー障壁が形成され、その電圧-電流特性に非線形特性が現れているものと考えられる。しかし、図 7 に示すように、接合容量の電圧依存性がほとんど見られないことや材料自身の抵抗率が高いこと等から、トラップが存在する場合の空間電荷制限電流のメカニズム等が生じている可能性もあるものと思われ、より詳細な検討が必要である。

4. まとめ

陽極酸化法により作製した ZnO 膜と RF スパッタリング法により作製した Pr-Co-O 薄膜を積層することでヘテロ接合を形成し、その電気的特性の評価を行った。その結果、接合の電圧-電流特性において顕著な非線形特性が見られ、Pr-Co-O 薄膜の Co の割合が大きくなるとともにそのしきい電圧が低電圧側にシフトする結果が得られた。また、黒色を呈する ZnO 膜を用いた接合に比べ、無色透明の ZnO 膜を用いた接合において非線形特性がより急峻となることが分かった。

(本研究の一部は The 5th International Conference on Electronic Ceramics & Applications (Aveiro, Portugal, September, 1996) において発表)。

文 献

- 1) M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10, 736-46 (1971).
- 2) K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 16, 136-68 (1977).
- 3) Y. Suzuoki, A. Ohki, T. Mizutani and M. Ieda, *J. Phys. D*, 20, 511-17 (1987).
- 4) Y. Yano, Y. Shirakawa and H. Morooka, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 547-50 (1992).
- 5) A. H. A. El Ela, M. El Bahay and S. M. El Raghy, *J. Mater. Sci.*, 16, 2726-36 (1981).
- 6) H. Nanto, T. Minami and S. Tanaka, *J. Mater. Sci.*, 18, 2721-26 (1983).
- 7) 佐藤祐一, 木谷 勉, 田口春男, 岩谷昭一, 佐藤 進, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 1374-78 (1993).
- 8) Y. Yano, Y. Shirakawa and H. Morooka, *J. Mater. Res.*, 9, 669-73 (1994).